

PRODUCTION OF DEUTERATED ACRYLIC ACID OR DEUTERATED METHACRYLIC ACID

Patent number: JP61277648
Publication date: 1986-12-08
Inventor: KATO MASAAKI; UNO TETSUYA; KOBAYASHI MASAO;
OSUGA NAOTO
Applicant: MITSUBISHI RAYON CO
Classification:
- International: C07B59/00; C07C51/347; C07C57/04; C08F20/06
- European:
Application number: JP19850118800 19850603
Priority number(s): JP19850118800 19850603

[Report a data error here](#)**Abstract of JP61277648**

PURPOSE: To obtain deuterated (meth)acrylic acid, rationally, in high selectivity and yield, by exchanging the hydrogen of (meth)acrylic acid with deuterium in the presence of a catalyst consisting of a compound containing Rh, etc. CONSTITUTION: The objective compound can be produced by carrying out the deuterium exchange reaction of acrylic acid or methacrylic acid with a deuterium source such as heavy water or a mixture of heavy water and deuterium gas, if necessary in a solvent such as dimethylacetamide, using Rh or a compound containing Rh and a platinum-group metal as a catalyst supported optionally on a carrier such as activated carbon, in the presence of a polymerization inhibitor such as hydroquinone, preferably at 60-200 deg.C for 20min-100hr. The Rh-containing compound is e.g. Rh metal, sodium hexachlororhodate, rhodium chloride, etc., and the compound containing platinum-group element is e.g. metallic Pt, Ir or Pd, or the nitrate, chloride, complex compound, etc., of the above element such as potassium tetrachloroplatinate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

アクリル酸

メタクリル酸

(Rh, Pt)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-277648

⑫ Int. Cl. ^a	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)12月8日
C 07 C 57/04 51/347		6670-4H	
// C 07 B 59/00 C 08 F 20/06		7457-4H 8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

⑮ 特願 昭60-118800

⑯ 出願 昭60(1985)6月3日

⑰ 発明者 加藤 正明 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 発明者 宇野 哲也 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑲ 発明者 小林 雅夫 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑳ 発明者 大須賀 直人 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ㉑ 出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ㉒ 代理人 弁理士 小林 正雄

明細書

発明の名称

重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法

特許請求の範囲

触媒としてロジウム又はロジウム及び白金族元素を含む化合物を用いてアクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は重水素化アクリル酸又は重水素化メタクリル酸の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、重水素化メタクリル酸を製造する方法としては、重水素化アセトンシアンヒドリンを經由して重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法がジヤーナル・オブ・ポリマー・サイエン

ス62巻95頁(1962年)に掲載されている。またこの中間生成物である重水素化メタクリルアミドを加水分解する方法すなわち、重水素化アセトンと青酸より重水素化アセトンシアンヒドリンを製造し、これを硫酸で処理して生成するメタクリルアミド硫酸塩を重水で加水分解して重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法も知られている。しかし従来の方法では重水素化アセトン及び重水など重水素化して原料を使用し、多くの反応工程を必要とするため、経済上充分なものとはいせず、より工場の少ない改良法が望されていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は重水素化メタクリル酸の合理的な製造法について観察研究した結果、メタクリル酸中の水素を重水素交換する新規な製造法を見い出し、本発明を完成した。

本発明は、触媒としてロジウム又はロジウム及び白金族元素を含む化合物を用いてアクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換することを特徴とする、重水素化アクリル酸又は重水

水化メタクリル酸の製造方法である。

アクリル酸又はメタクリル酸の水素を重水素交換するための重水素源としては、重水又は重水及び重水素ガスの混合物を用いることができる。アクリル酸又はメタクリル酸に対して少なくとも化学量論以上の重水素が反応系に存在することが必要である。

触媒として用いられるロジウムを含む化合物としては、例えばロジウム自体、ヘキサクロロロジウム酸ナトリウム、クロロトリス(トリフェニルホスフオ)ロジウム、塩化ロジウムなどがあげられる。また白金族元素を含む化合物としては、白金、イリジウム、パラジウム自体及びこれらの硝酸塩、塩化物、錯化合物等が挙げられ、例えばヘキサクロロイリジウム酸、テトラヤス(トリフェニルホスフオイン)ペラジウム、臭化白金酸カリウム、開環ペラジウム、ヘキサクロロヨウ素白金酸カリウム、アトラクロロ白金酸カリウムなどが好ましい。

これらの化合物は、必要に応じて適当な担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、珪藻土、活性炭などに担持させて用いることができる。

される。

$$\text{重水素化率} = \frac{\text{生成した重水素化アクリル酸又はメタクリル酸の重水素原子数}}{\text{重水素化すべきアクリル酸又はメタクリル酸の水素原子数}} \times 100$$

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}}{\text{仕込みアクリル酸又はメタクリル酸のモル数}} \times 100$$

実験例 1

メタクリル酸 8.6 部、重水 4.0 部、パラジウム及びロジウムを活性炭粉末に各 1% 携持した触媒 2 部並びに重合防止剤として少量のハイドロキノンを小型オートクレーブに入れ、搅拌下に反応温度 11.0 ℃で 1.6 時間反応させた。冷却後、反応生成物を分析したところ、転化率 8.5% で重水素化率 3.4% の重水素化メタクリル酸が得られた。

特開昭 61-277648 (2)

反応は気相、液相いずれでもよく、また加圧下で行うこともできる。重合反応を抑制するため、適当な重合防止剤例えばフェノニアゲン、ハイドロキノン等を必要に応じて添加することができる。また反応液中に少量の酸素を共存させることによつて重合を抑制することもできる。

本発明を実施するに際しては、アクリル酸又はメタクリル酸を重水素風れば重水と反応させ、アクリル酸又はメタクリル酸の水素を直接重水素交換する。

本反応は、必要に応じ、反応温度で安定な溶媒例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の存在下に行われる。本反応は室温ないし 30.0 ℃で行われるが、反応速度、開反応及び重合の抑制の面から 8.0 ~ 20.0 ℃で行うことが好ましい。反応時間は通常 2.0 分ないし 10.0 時間である。

下記実施例中の部は重量部を意味する。分析はガスクロマトグラフ及び質量分析装置によつた。重水素化率及び転化率は以下のように定義

実施例 2

触媒としてヘキサクロロロジウム酸ナトリウム 0.2 部を用い、反応温度 10.0 ℃、反応時間 2.4 時間とし、その他は実験例 1 と同様にして反応させた。その結果、転化率 7.9% で重水素化率 1.9% の重水素化メタクリル酸が得られた。

実験例 3

アクリル酸 7.2 部、重水 4.0 部、クロロトリス(トリフェニルホスフオイン)ロジウム 0.46 部及び重合防止剤として微量のハイドロキノンを小型オートクレーブに入れ、搅拌下に反応温度 9.0 ℃で 2.4 時間反応させた。その結果、転化率 5.8% で重水素化率 1.3% の重水素化アクリル酸が得られた。

実験例 4

メタクリル酸 1.7 部、重水 8.0 部、塩化ロジウム 0.52 部及び重合防止剤として微量のハイドロキノンを小型オートクレーブに入れ、搅拌下に反応温度 11.0 ℃で 1 時間反応させた。その結果、転化率 1.00% で重水素化率 7.0% の

特開昭61-277648(3)

重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例5

実施例4の原料に、さらにジメチルアセトアミド5.2部を加え、実施例4と同様にして16時間反応させた。その結果、転化率100%で重水素化率84%の重水素化メタクリル酸が得られた。

実施例6

メタクリル酸4.8部、重水4.0部、ヘキサクロロロジケム酸ナトリウム0.1部、テトラクロロ白金酸カリウム0.1部及び重合防止剤として微量のハイドロキノンを小皿オートクレーブに入れ、搅拌下に反応温度100°Cで24時間反応させた。その結果、転化率100%で重水素化率65%の重水素化メタクリル酸が得られた。

出願人 三井レイヨン株式会社

代理人 外理士 小林正雄